

О точках плавления кремнекислого кальция (CaSiO_3), кремнекислого натрия (Na_2SiO_3) и их смѣсей.

Н. В. Нулташева.

Настоящая работа имѣетъ цѣлью выяснитъ вопросъ, даютъ ли CaSiO_3 и Na_2SiO_3 между собой опредѣленные соединения и каковъ составъ этихъ соединений. Расплавленные смѣси обоихъ соединений легко кристаллизуются, но при прибавленіи къ нимъ незначительныхъ количествъ кремнекислоты ихъ самопроизвольная способность кристаллизации*) быстро уменьшается, такъ что при избыткѣ SiO_2 въ 10% ни одна изъ смѣсей CaSiO_3 съ Na_2SiO_3 не кристаллизовалась, при охлажденіи приблизительно 30гр. вещества, расплавленнаго въ платиновомъ тиглѣ. Такимъ образомъ достаточно небольшого сравнительно избытка кремнекислоты, чтобы получить стекло при охлажденіи смѣси вообще хорошо кристаллизующихся, насыщенныхъ силикатовъ.

Для рѣшенія вопроса были опредѣлены точки плавления смѣсей обоихъ силикатовъ; смѣсь, обладающая наивысшей точкой плавления, какъ извѣстно, имѣетъ составъ, отвѣчающій нѣкоторому опредѣленному соединенію обоихъ компонентъ.

*) „Spontanes Krystallisationsvermögen“. G. Tammann, Z. f. phys. Ch. 25, p. 441.

Na_2SiO_3 былъ полученъ сплавленіемъ опредѣленныхъ количествъ чистыхъ Na_2CO_3 и SiO_2 ; приготовленіе его не встрѣтило никакихъ затрудненій; иное дѣло съ приготовленіемъ CaSiO_3 . Попытка приготовить его въ большемъ количествѣ путемъ сплавленія CaO и SiO_2 не удалась, такъ какъ взаимодействіе между этими веществами начинается при температурѣ высшей, чѣмъ та, которая могла быть достигнута имѣвшимися средствами. Въ маломъ (до 30 граммъ) количествѣ удалось получить CaSiO_3 довольно легко, о чемъ сообщено будетъ ниже. Въ виду всего этого изслѣдуемая смѣси приготовлялись сплавленіемъ въ Pt-тиглѣ необходимыхъ количествъ Na_2CO_3 , SiO_2 и CaO ; это сплавленіе проходитъ безъ всякихъ затрудненій. Сплавленная масса вынималась изъ тигля, раздроблялась и снова подвергалась плавленію въ цѣляхъ лучшаго перемѣшиванія веществъ между собой. Для опредѣленій поступали лишь смѣси, проплавленные такимъ образомъ два раза.

Анализа готовой смѣси до или послѣ наблюденій не производилось по слѣдующимъ причинамъ: вещества, очищенныя насколько возможно, отвѣшивались точно; можно было-бы опасаться измѣненія состава благодаря испаренію при высокой температурѣ Na_2O ; но какъ показалъ опытъ, потеря эта не велика: смѣсь, содержащая 50%*) CaSiO_3 потеряла при нагреваніи выше точки плавленія въ продолженіи 1 ч. 35' всего 0,2% своего вѣса. Чистый Na_2SiO_3 теряетъ при нагреваніи выше точки плавленія въ продолженіи часа 4,8%, но смѣсь, состоящая изъ 75% Na_2SiO_3 и 25% CaSiO_3 , послѣ многократныхъ кристаллизацій измѣнила свою точку плавленія весьма немного; такъ какъ кромѣ того нагреванія производились всегда не больше часа, то измѣненія концентрацій благодаря потерямъ отъ испаренія не могли имѣть большаго вліянія на точки плавленія.

*) Проценты, какъ здѣсь, такъ и дальше, вездѣ вѣсовые.

Для плавленія смѣсей служила газовая печь Фуркинъона. Воздухъ вдвухался большимъ водянымъ насосомъ; до поступленія въ печь онъ нагревался пропусканіемъ черезъ накаленную мѣдную спиральную трубку. При этомъ расположеніи удается поднять температуру печи до 1400° , что впрочемъ зависитъ еще отъ давленія газа въ газопроводѣ; при маломъ давленіи иногда не удавалось доходить и до 1200° .

Температуры опредѣлялись термоэлементомъ Le Chatelier, который вмѣстѣ съ относящимися къ нему гальванометромъ былъ поставленъ фирмой Heraeus. Проволоки термоэлемента были пропущены въ фарфоровую трубку, имѣющую два канала (подобно стекляннымъ двойнымъ капиллярамъ) и изогнутую подъ прямымъ угломъ на $\frac{1}{5}$ своей длины. Отъ конца трубки до спая термоэлемента было четыре сантиметра. Этотъ конецъ термоэлемента былъ вставленъ въ тонкую платиновую гильзу, запаивную снизу (размѣры ея: 4 сант. длины, 4 миллим. діаметра, вѣсъ около 1 гр.). Гильза закрывалась фарфоровой пробочкой съ двумя отверстіями для пропуска проволокъ термоэлемента. При описанномъ расположеніи достигалась защита термоэлемента отъ газовъ печи и изоляція одной проволоки его отъ другой*). При опредѣленіяхъ температуръ термоэлементъ погружался въ самый сплавъ, причемъ, конечно, обращалось вниманіе на то, чтобы гильза не касалась дна тигля.

Для опредѣленія точекъ плавленія наблюдались кривыя скоростей охлажденія; черезъ каждыя десять (иногда 5) секундъ отмѣчалась по гальванометру температура расплавленной и охлаждающейся смѣси. При наступленіи кристаллизаціи въ случаяхъ незначительнаго переохлажденія

*) Вредныя вліянія на показанія термоэлемента см. Doelter, Tschermak's Min. Petr. Mitth. Bd. 20, pag. 113; Hollborn und Wien, Wied. Ann. XLVII, p. 117.

2 2134739

температура некоторое время — отъ 30 до 60° — дѣлается постоянной; если же удастся переохладить сплавъ значительно ниже точки плавленія, то при началѣ кристаллизаціи температура поднимается часто припл. на 100° и потомъ секундъ черезъ 30 снова начинаетъ падать. Этотъ максимумъ температуры, или, въ первомъ случаѣ, температура, постоянная въ продолженіи 30—60", принимались за точку плавленія соответственной смѣси.

Отклоненія наблюденій одно отъ другого въ общемъ не были больше 6°. Между прочимъ, замѣчено было, что иногда на точку плавленія оказываетъ некоторое вліяніе та температура, до которой былъ нагрѣтъ сплавъ: чѣмъ выше была эта температура, тѣмъ выше получалась и точка плавленія.

Результаты сопоставлены на слѣдующей таблицѣ и на діаграммѣ.

Таблица I.

Составъ смѣсей.		Точка плавленія.	Примѣчанія.
% Na ₂ SiO ₃ .	% CaSiO ₃ .		
100	0	1007°	Точка Е.
90	10	970	
80	20	938	Точка А.
75	25	1022	
70	30	1060	
65	35	1090	
60	40	1090	Точка В.
57,5	42,5	1098	
50	50	1118	
45	55	1138	
40	60	1160	Точка С.
35	65	1146	
30	70	1142	
20	80	1128	Точка D.
15	85	1150	
0	100	Выше 1400°	

Точка плавленія чистаго CaSiO₃ не была опредѣлена, такъ какъ она лежитъ выше 1400°. Температура образованія CaSiO₃ изъ CaO и SiO₂ лежитъ при 1444°*); въ печи Фуркинъона могли быть достигнуты температуры только до 1400°; чтобы получить высшія температуры, примѣненъ былъ вмѣсто газа ацетиленъ**). При этомъ получилась температура болѣе высокая, чѣмъ точка плавленія платины. Приблизительно около 30 граммъ смѣси CaO и SiO₂ въ нѣсколько секундъ было расплавлено въ прозрачную жидкую массу; при этомъ однако пострадалъ и платиновый тигель, а треугольникъ изъ платиновой проволоки толщиною въ 3/4 mm. расплавился.

Будучу разъ расплавленъ, CaSiO₃ плавится уже при нисшей температуры, которая все-же лежитъ выше 1400°. Поэтому, для опредѣленія его точки плавленія пришлось бы примѣнить ацетиленъ, что было бы не безопасно для термоэлемента. Воспользоваться точкой плавленія естественнаго CaSiO₃ — волластонита***) нельзя было, во первыхъ потому что она была опредѣлена у минерала, которые въ рѣдкихъ случаяхъ представляютъ свободныя отъ примѣсей химическія соединенія, примѣси-же должны понижать точку плавленія; во вторыхъ потому что искусственный и естественный CaSiO₃ представляютъ полиморфныя модификаціи одного и того-же тѣла****). Опредѣленіе точки плавленія смѣси съ 90% CaSiO₃ не удалось, такъ какъ кривая охлажденія ея идетъ вполне непрерывно, хотя смѣсь застывала совершенно въ кристаллическую массу.

*) v. Juptner. Siderologie, I, p. 251.

**) О примѣненіи ацетилена для получения высокиихъ температуръ см. Le Chatelier, C. R. 121. p. 1144.

***) Лежитъ нѣсколько выше 1232°. Doelter, l. c.

****) Bourgeois. Ann. de Chim. V. 29. Doelter, Neues Jahrb. f. Min. 1886, I. Въ шлифѣ, приготовленномъ изъ полученнаго мною CaSiO₃, видны были гексагональные кристаллы; волластонитъ-же кристаллизуется въ моноклинической системѣ.

Кривая точек плавления в зависимости от концентраций имеет при точке С maximum; онъ соответствует температурѣ 1160° и смѣси съ 60% CaSiO₃. Точкѣ этой должно соответствовать нѣкоторое определенное соединеніе; дѣйствительно составъ ея: 2 Na₂SiO₃ + 3,2 CaSiO₃ весьма близокъ къ составу определеннаго соединенія 2Na₂SiO₃:3CaSiO₃, что соответствуетъ 58,8% CaSiO₃. Въ шлифѣ, приготовленномъ изъ этой смѣси, имѣются кристаллы только одного рода, именно таблички полисинтетическихъ моноклиническихъ двойниковъ съ рѣдкими включениями стекла. Посредствомъ іодистаго метилена смѣсь эта была раздѣлена на двѣ части: болѣе тяжелую съ удѣльнымъ вѣсомъ въ 2,830 (количество ея составляло приблизительно 75% всей смѣси) и болѣе легкую съ удѣльнымъ вѣсомъ отъ 2,827 до 2,825. Анализомъ тяжелой части (смѣсь легко разлагается соляной кислотой) найдено было: 57,41% CaSiO₃ и 42,18% Na₂SiO₃.

Изслѣдованіе 55-процентной смѣси дало слѣдующій результатъ: удѣльный вѣсъ тяжелой фракціи = 2,831 и легкой — отъ 2,825 до 2,815. Тяжелая часть по анализу имѣетъ: 59,07% CaSiO₃ и 42,17% Na₂SiO₃.

Смѣсь, содержащая 65% CaSiO₃, состояла изъ тяжелой части уд. вѣса 2,826; ея было около 1/4 всего количества; по анализу въ ней находится 64,22% CaSiO₃; другая часть, только немного отличающаяся отъ первой по уд. вѣсу, имѣла 64,40% CaSiO₃.

Эти данныя приводятъ къ заключенію, что при застываніи смѣсей съ содержаніемъ CaSiO₃ отъ 40 до 80 процентовъ выдѣляется не чистое соединеніе 2Na₂SiO₃:3CaSiO₃, но смѣшанные кристаллы его и CaSiO₃; отъ 40 до 60 процентовъ CaSiO₃ можетъ быть выдѣляются смѣшанные кристаллы этого-же соединенія съ Na₂SiO₃.

Точка пересѣченія отрѣзковъ кривой АВ и ВС есть криогидратная точка; при ней находятся въ равновѣсїи

сплавъ и соединенія: 2Na₂SiO₃:3CaSiO₃ и 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃ (съ 38,8% CaSiO₃). Для изолированія послѣдняго соединенія двѣ смѣси съ 30 и 35 процентами CaSiO₃ кипятились впродолженіи одного часа съ водой; при этомъ 30% смѣсь оставила 72,4%, а 35% — 85,3% нерастворимаго въ водѣ остатка. Анализомъ ихъ найдено:

Нерастворим. остатокъ	Нерастворим. остатокъ
30% смѣси:	35% смѣси:
CaSiO ₃ 38,91	CaSiO ₃ 38,33
Na ₂ SiO ₃ 53,56	Na ₂ SiO ₃ 55,46
SiO ₂ 7,03	SiO ₂ 6,91
<hr/>	<hr/>
99,50	100,70

Вытя свободную кремнекислоту, получимъ 41,96% и 40,86% CaSiO₃; для соединенія-же 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃ требуется 38,8% CaSiO₃; такимъ образомъ весьма возможно, что и соединеніе 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃ существуетъ.

Сопоставивъ все вышеизложенное, мы можемъ дать слѣдующее заключеніе относительно кривой плавленія смѣсей съ содержаніемъ отъ 0 до 85 процентовъ CaSiO₃; часть EA кривой соответствуетъ выдѣленію кристаллическаго Na₂SiO₃. Въ криогидратной точкѣ А находятся въ равновѣсїи: сплавъ, составъ котораго указанъ его абсциссой, кристаллическій Na₂SiO₃ и кристаллическое соединеніе 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃. Часть АВ кривой соответствуетъ выдѣленію соединенія 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃; точка В — криогидратная точка, гдѣ находятся въ равновѣсїи: сплавъ состава В и оба соединенія 3Na₂SiO₃:2CaSiO₃ и 2Na₂SiO₃:CaSiO₃; maximum кривой С соответствуетъ точкѣ плавленія соединенія 2Na₂SiO₃:3CaSiO₃; въ криогидратной точкѣ D, наконецъ, находятся въ равновѣсїи: сплавъ съ 80% CaSiO₃, смѣшанные кристаллы соединенія 2Na₂SiO₃:3CaSiO₃ съ CaSiO₃ и кристаллическій CaSiO₃.

Кромѣ опредѣленій точекъ плавленія смѣсей Na_2SiO_3 и CaSiO_3 опредѣлено было то вліяніе, которое оказываетъ постепенное прибавленіе лишней SiO_2 на точки плавленія Na_2SiO_3 и нѣкоторыхъ смѣсей. Результаты этихъ наблюденій составлены въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица 2.

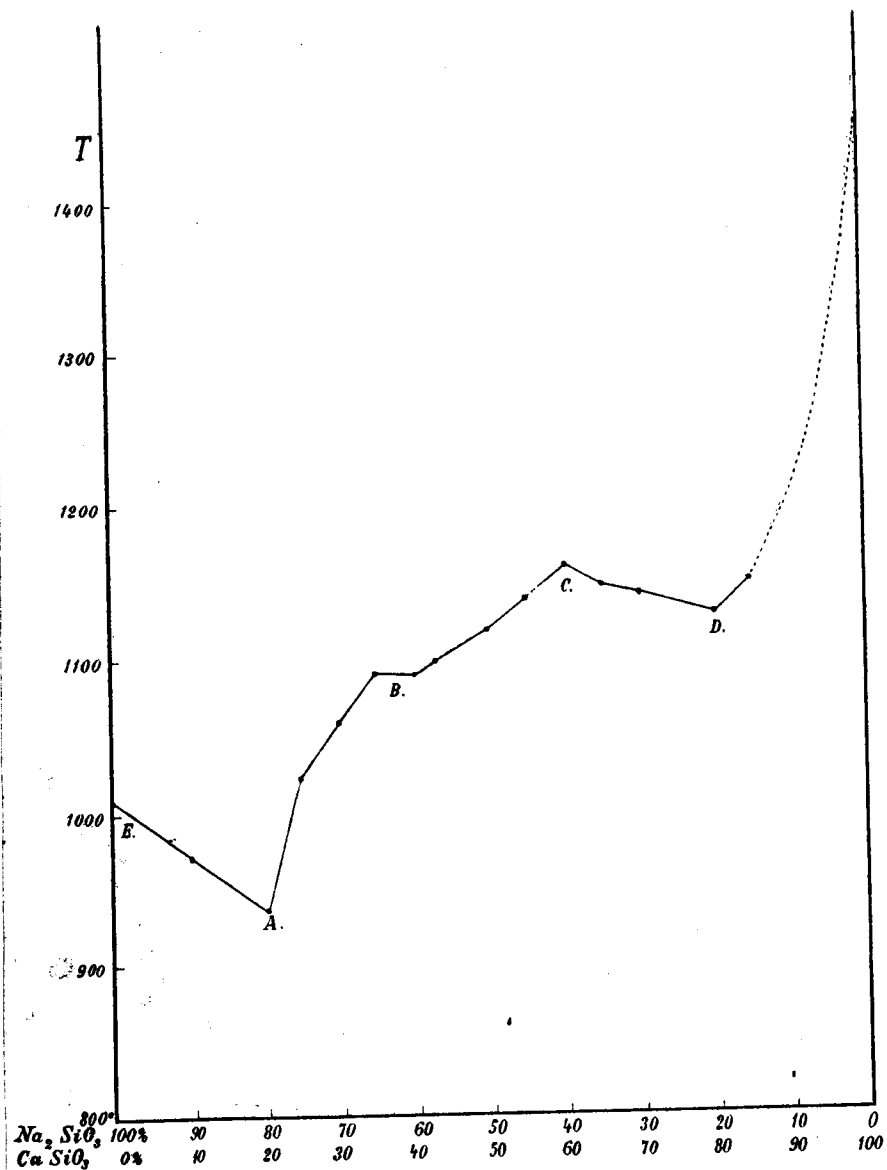
% Na_2SiO_3	% CaSiO_3	2,5	3,7	5,0	6,0	6,5	7,0	7,5	9	13
100	0	942	920	862		820		—		
80	20	990		980	978			—		
70	30	1052		1052	1040			—		
40	60	1158		1180	1168		1160	1138	1142	—

Въ первыхъ двухъ вертикальныхъ столбцахъ даны составы смѣсей; въ первомъ горизонтальномъ помѣщены количества прибавленной SiO_2 въ процентахъ; во всѣхъ остальныхъ — соответствующія точки плавленія; знакъ — обозначаетъ, что соответствующая точка плавленія не могла быть опредѣлена, такъ какъ сплавъ, даже и при медленномъ охлажденіи, застывалъ въ видѣ стекла.

Какъ видно изъ таблицы, прибавленіе кремнекислоты вызываетъ только у Na_2SiO_3 пониженіе точки плавленія; смѣси-же при этомъ застываютъ или при той-же температурѣ, какъ и безъ прибавленія SiO_2 , или даже при высшей; при дальнѣйшемъ-же прибавленіи SiO_2 и у нихъ точка плавленія понижается; возможно, что въ смѣсяхъ съ большимъ количествомъ CaSiO_3 кремнекислота растворяется въ кристаллическомъ соединеніи $3\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{CaSiO}_3$.

Въ заключеніе позволю себѣ высказать мою искреннюю благодарность проф. Г. А. Тамману и проф. Ф. Ю. Левинсонъ-Лессингу.

г. Юрьевъ, Февраль 1903 г.



Лит. 3. Бергманна. Юрьевъ.